# ORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIETE INTELLECTUELLE



# DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIEE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVEIS (PCT)

A1

(51) Classification internationale des brevets <sup>5</sup>: C08G 73/02, C07C 211/63 C07C 279/12, 323/25 A01N 33/12, A23L 3/34 C02F 1/50

(11) Numéro de publication internationale:

**WO 90/09405** 

(43) Date de publication internationale:

23 août 1990 (23.08.90)

- (21) Numéro de la demande internationale: PCT/BE90/00009
- (22) Date de dépôt international:

15 février 1990 (15.02.90)

- (30) Données relatives à la priorité: 8900149 15 février 1989 (15.02.89) BE
- (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf CA US): FABRI-COM AIR CONDITIONING S.A. [BE/BE]; 138-144, rue du Monténégro, B-1060 Bruxelles (BE).
- (71)(72) Déposant et inventeur (CA US seulement): LEGROS, Alain [BE/BE]; 11, rue Docteur-Maître, B-6290 Nalinnes (BE).

- (74) Mandataire: VANDERPERRE, Robert; Bureau Vander Haeghen, 63, avenue de la Foison d'Or, B-1060 Bruxelles (BE).
- (81) Etats désignés: AT, AT (brevet européen), AU, BB, BE (brevet européen), BF (brevet OAPI), BG, BJ (brevet OAPI), BR, CA, CF (brevet OAPI), CG (brevet OAPI), CH, CH (brevet européen), CM-(brevet OAPI), DE, DE (brevet européen), DK, DK (brevet européen), ES, ES (brevet européen), FI, FR (brevet européen), GA (brevet OAPI), GB, GB (brevet européen), HU, IT (brevet européen), JP, KP, KR, LK, LU, LU (brevet européen), MC, MG, ML (brevet OAPI), MR (brevet OAPI), MW, NL, NL (brevet européen), NO, RO, SD, SE, SE (brevet européen), SN (brevet OAPI), SU, TD (brevet OAPI), TG (brevet OAPI), US.

#### Publiée

Avec rapport de recherche internationale. Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si de telles modifications sont reçues.

- (54) Title: AMMONIUM COMPOUND, COMPOSITION CONTAINING IT AND DESINFECTION METHOD
- (54) Titre: COMPOSE D'AMMONIUM, COMPOSITION LE CONTENANT ET PROCEDE DE DESINFECTION

$$R_{0} = \begin{cases} R_{1,0} & R_{1,x} \\ R_{0} & R_{1,x} \\ R_{3,x} & R_{1,x} \\ R_{3,x} & R_{1,x} \\ R_{5} & R_{5} \\ R_{7,0} & R_{2,x} \\ R_{7,x} & R_{2,x} \\ R_{5} & R_{5} \\ R_{5} & R_{5$$

#### (57) Abstract

The invention relates to a quaternary ammonium compound having the formula (1), said compound containing one or a plurality of biguanide groups, at least one radical  $R_0$ ,  $R_6$ ,  $R_{1,y}$  or  $R_{2,y}$  for y comprised between 0 and n, represents a radical containing from 10 to 22 carbon atoms.

#### (57) Abrégé

Composé d'ammonium quaternaire de formule (1), ce composé pouvant contenir un ou plusieurs groupes biguanides, au moins un radical  $R_0$ ,  $R_6$ ,  $R_{1,y}$  ou  $R_{2,y}$  pour y compris entre 0 et n désigne un radical contenant de 10 à 22 atomes de carbone.

AP)

# UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AT AU BB BE BF BG BI BR	Autriche Australie Barbade Bekique Burkina Fasso Bulgarie Bénin Brésil	ES FI FR GGB HU I I I I I I I I I I I I I I I I I I	Espagne Finlande France Gabon Royaume-Uni Hongrie Italia Japon Republique populaire démocratique	MG ML MR MW NL NO NO SO SE	Madagascar Mati Mauritanie Malawi Pays-Bas Norvege Roumanie Soudan Buede
CA	Canada République Centraficaine	A.F	de Corte	SM SM	Sénégai Union soviétique
CH CH	Congo Suine	KR LI	République de Corte Liechtenstein	1D 1G	Tehad Togo
CM	Cameroun Allemagne, République fédérale d'	LK LU	Sri Lanka Luxembourg	US	Etats-Unis d'Amérique
DE	Denemark	MC	Monaco		

10

20

25

## COMPOSE D'AMMONIUM, COMPOSITION LE CONTENANT ET PROCEDE DE DESINFECTION

### Abrégé de l'invention

La présente invention est relative à un composé d'ammonium quaternaire répondant à la formule suivante :

$$\begin{array}{c|c}
R_{1,0} & R_{1,x} \\
R_{0} & N^{+} & R_{3,x} & N^{+} \\
Y_{0} & R_{2,0} & Y_{x} & R_{2,x}
\end{array}$$

(1)

15 dans laquelle :

n est un nombre entier, ce nombre étant supérieur ou égal à 1 lorsque le composé ne contient pas de groupe(s) biguanide(s);

x est un nombre compris entre 1 et n ;

R<sub>o</sub> et R<sub>6</sub> qui peuvent être identiques ou différents désignent un radical hydrocarboné éventuellement insaturé et éventuellement substitué, ce radical contenant de 1 à 22 atomes de carbone et provent contenir un ou plusieurs groupes biguanides ;

5

10

15

 $R_{1,y}$ ,  $R_{2,y}$  pour y compris entre 0 et n désignent un groupe hydrocarboné éventuellement ramifié, insaturé et/ou substitué par un ou plusieurs halogènes ou par un groupement hydrocarboné,  $R_{1,y}$  et  $R_{2,y}$  pouvant contenir jusqu'à 22 atomes de carbone ainsi qu'un ou plusieurs groupes biguanides,  $R_{1,y}$  et/ou  $R_{2,y}$  pouvant être reliés respectivement à  $R_{1,y+1}$  et/ou  $R_{1,y-1}$  et à  $R_{2,y+1}$  et/ou  $R_{2,y-1}$ ; au moins un radical  $R_{0}$ ,  $R_{0}$ ,  $R_{1,y}$  ou  $R_{2,y}$  désigne un radical contenant de 10 à 22 atomes de carbone;

R<sub>3,x</sub>, pour x compris entre 1 et n, désigne un groupe hydrocarboné éventuellement insaturé et/ou ramifié pouvant contenir jusqu'à 10 atomes de carbone ainsi qu'un ou plusieurs groupes biguanides, ou un groupe de formule :

- (CH<sub>2</sub>)<sub>s</sub> S (CH<sub>2</sub>)<sub>t</sub> - (CH<sub>2</sub>)<sub>s</sub> S S (CH<sub>2</sub>)<sub>t</sub> - (CH<sub>2</sub>)<sub>s</sub> S 0 (CH<sub>2</sub>)<sub>t</sub> ou encore un groupe de formule <math>-(CH<sub>2</sub>)<sub>s</sub> O (CH<sub>2</sub>)<sub>t</sub>, lorsque le composé contient au moins un groupe biguanide
- où s et t sont des nombres entiers, ces groupes étant éventuellement substitués par des groupements hydrocarbonés,
- $R_{3,x}$  pouvant être identique ou différent de  $R_{3,x+1}$ , et

 $Y_{o}$  et  $Y_{x}$  désignent un anion, de préférence, un atome d'halogène, le poids moléculaire de ce composé étant compris entre 1000 et 4500.

#### Elle a encore pour objet :

- une composition destinée à la désinfection de liquides et/ou de surfaces ou à la conservation d'aliments ou de boissons, cette composition contenant au moins un composé d'ammonium suivant l'invention, et
  - un procédé de désinfection.

10

30

### Etat de la technique

On connaît des compositions désinfectantes

contenant un composé d'ammonium quaternaire et un ion de cuivre. Ces compositions connues ont un poids moléculaire important et ne permettent pas une destruction rapide et efficace de bactéries telles que l'Acinetobacter Calcoaceticus lwoffi ou encore

l'Acetobacter hansenii.

La présente invention vise à remédier à ces inconvénients.

Elle a entre autres pour objet une composition désinfectante qui permet de détruire rapidement et de façon efficace des bactéries difficiles à détruire telles que l'Acetobacter hansenii et le Pseudomonas stutzeri.

4

Elle a également pour objet une composition ne présentant pas les problèmes de dégradations dues à la température ou à une oxydation.

5 Elle a encore pour objet une composition ne présentant aucun problème d'odeur.

### Description de l'invention

La présente invention est relative à un composé d'ammonium quaternaire répondant à la formule suivante :

dans laquelle :

25 n est un nombre entier, ce nombre étant supérieur ou égal à 1 lorsque le composé ne contient pas de groupe(s) biguanide(s);

x est un nombre compris entre 1 et n ;

R<sub>O</sub> et R<sub>6</sub> qui peuvent être identiques ou différents 30 désignent un radical hydrocarboné éventuellement insaturé et éventuellement substitué, ce radical contenant de 1 à 22 atomes de carbone et pouvant contenir un ou plusieurs groupes biguanides; R<sub>1,y</sub>, R<sub>2,y</sub> pour y compris entre 0 et n désignent un groupe hydrocarboné éventuellement ramifié, insaturé et/ou substitué par un ou plusieurs halogènes ou par un ou plusieurs groupements hydrocarbonés

5 R<sub>1,y</sub> et R<sub>2,y</sub> pouvant contenir jusqu'à 22 atomes de carbone, ainsi qu'un ou plusieurs groupes biguanides,

 $R_{1,y}$  et/ou  $R_{2,y}$  pouvant être reliés respectivement à  $R_{1,y}$  + 1 et/ou  $R_{1,y-1}$  et à  $R_{2,y}$  + 1 et/ou  $R_{2,y-1}$ ;

R<sub>3,x</sub> pour x compris entre l et n, désigne un groupe hydrocarboné éventuellement insaturé et/ou ramifié pouvant contenir jusqu'à 10 atomes de carbone ainsi qu'un ou plusieurs groupes biguanides, ou un groupe de formule :

$$-(CH2)s - s - (CH2)t - -(CH2)s - s - s - (CH2)t -$$

20 -  $(CH_2)_s$  - S 0 -  $(CH_2)_t$ -, ou encore un groupe de formule - $(CH_2)_s$  - O -  $(CH_2)_t$  - lorsque le composé contient au moins un groupe biguanide

où s et t sont des nombres entiers,

25 ces groupes étant éventuellement substitués par des groupements hydrocarbonés,

 $R_{3,x}$  pouvant être identiques ou différents de  $R_{3,x+1}$ ;

30  $Y_0$  et  $Y_X$  désignent un anion, de préférence, un atome d'halogène.

le poids moléculaire de ce composé étant compris entre 1000 et 4500.

Ne préférence , au moins un radical  $R_0$ ,  $R_0$ ,  $R_1$ ,  $R_0$  ou  $R_2$ ,  $R_0$  du composé suivant l'invention contient de 10 à 22 et en particulier de 12 à 16 atomes de carbone.

5

Selon une particularité du composé suivant l'invention  $R_{1,y}$  et  $R_{1,y+1}$  et/ou  $R_{2,y}$  et  $R_{2,y+1}$ , pour au moins un y compris entre 0 et n-1, sont reliés entre eux et forment un groupe identique à  $R_{3,y+1}$ 

10

Avantageusement, pour au moins un x compris entre 1 et n,  $R_{3,x}$  désigne un groupe

-  $(CH_2)_w$  - avec w compris entre 1 et 10 ;

15

ou

- 
$$CH_2$$
 -  $CH_2$  , un des

20

substituants -CH<sub>2</sub>- pouvant être en position ortho, méta ou para ; ou

25

30

dans laquelle D désigne un atome d'hydrogène ou un radical  $C_{1-4}$  alkyl,

c et d sont des nombres entiers inférieurs à 5 dont l'un peut avoir une valeur égale à 0; tandis que la somme c + d est au moins égale à 1 et au maximum égale à 8,

5

le radical pouvant contenir au maximum deux doubles liaisons ; ou

10

15

La présente invention a encore pour objet une composition destinée à la désinfection de liquides et ou surfaces ou à la conservation d'aliments ou boissons, cette composition contenant un composé de formule 1 suivant l'invention.

20

Selon une caractéristique de la composition suivant l'invention, elle contient au moins un ion d'un métal choisi parmi le fer, le cuivre, l'argent ou un mélange de tels ions.

132

25

Selon une autre caractéristique de la composition suivant l'invention, elle contient égalément un composé d'ammonium quaternaire de formule générale

30

35

WO 90/09405 PCT/BE90/00009

8

dans laquelle n, x, y<sub>o</sub>, y<sub>x</sub>, R<sub>o</sub>, R<sub>6</sub>, R<sub>1,x</sub> et R<sub>2,x</sub> pour x compris entre 0 et n ont les significations données cidessus et dans laquelle R<sub>3,x</sub> désigne un groupe hydrocarboné éventuellement insaturé et/ou ramifié pouvant contenir jusqu'à 10 atomes de carbones, ou un groupe de formule :

$$- (CH2)s - 5 - (CH2)t 
- (CH2)s - 0 - (CH2)t 
10 - (CH2)s - 5 - 5 - (CH2)t 
- (CH2)s - 5 0 - (CH2)t$$

25

35

où s et t sont des nombres entiers,

ces groupes étant éventuellement substitués,

15 le poids moléculaire de ce composé étant inférieur à 5000, et, de préférence, compris entre 1000 et 4500.

De préférence, R<sub>o</sub> et/ou R<sub>6</sub> et/ou R<sub>1,y</sub> et/ou R<sub>2,y</sub> du deuxième composé désignent un radical contenant de 10 à 22 atomes de carbone.

Lorsque R<sub>o</sub> et R<sub>6</sub> des composés d'ammoniums sont substitués, ils sont de préférence substitués par un ou plusieurs halogènes ou par un ou plusieurs groupements hydrocarbonés.

 ${\rm R}_{\rm O}$  et  ${\rm R}_{\rm G}$  désignent avantageusement un groupe contenant 16 atomes de carbone.

Dans une forme de réalisation de la composition suivant l'invention,  $R_{1,y}$  et  $R_{1,y+1}$  du deuxième composé, pour au moins un y compris entre 0 et n-1, sont reliés entre eux et forment un groupe identique à  $R_{3,y+1}$ .

Dans une autre forme de réalisation  $R_{2,y}$  et  $R_{2,y+1}$  du deuxième composé, pour au moins un y compris entre 0 et n - 1, sont reliés entre eux et forment un groupe identique à  $R_{3,y+1}$ .

5

Selon une particularité de la composition suivant l'invention, s et t sont des nombres entiers compris entre 1 et 3.

Selon une autre particularité de la composition suivant l'invention, R<sub>3,x</sub> du deuxième composé pour au moinx un x compris entre l et n, désigne un groupe :

15

-  $(CH_2)_w$  avec w compris entre 1 et 10

20

- CH<sub>2</sub>

25

un des substituants -CH<sub>2</sub> - pouvant être en position ortho, méta ou para

ou

30

dans laquelle D désigne un atome d'hydrogène ou un radical  $C_{1}$  \_ 4 alkyl,

c et d sont des nombres entiers inférieurs à 5 dont l'un peut avoir une valeur égale à 0, tandis que la somme c + d est au moins égale à 1 et au maximum égale à 8,

le radical pouvant contenir au maximum deux doubles liaisons ;

10

ou

$$-\left\langle \bigcirc \right\rangle$$
  $-cH_{\overline{2}}$   $\left\langle \bigcirc \right\rangle$  ,

15

quant à  $R_{1,v}$  et  $R_{2,v}$ , pour au moins un v compris entre 0 et n, ils désignent un radical alkyl inférieur, de préférence -  $CH_3$ , où un radical -  $CH_2$  - $CH_2$  - OH.

20

25

Dans une forme de réalisation particulière de la composition suivant l'invention, le rapport en poids du premier composé de formule 1 ayant un poids moléculaire compris entre 1000 et 4500 et du composé de formule 2 ayant un poids moléculaire inférieur à 5000 est compris entre 0,1 et 10, de préférence entre 0,5 et 6.

Dans une autre forme, les composés de formule 1 et 2 ont un poids moléculaire compris entre 1000 et 30 4500, le rapport en poids de ces composés étant d'environ 1.

La présente invention a également pour objet un procédé de désinfection dans lequel on ajoute au 35 moins une composition suivant l'invention ou dans lequel

on met en contact une surface à désinfecter avec \* au moins une composition suivant l'invention.

Elle a encore pour objet un procédé de conservation de boissons ou d'aliments dans lequel on auxdites boissons une composition suivant l'invention ou dans lequel on injecte dans lesdits aliments une composition suivant l'invention ou dans lequel on trempe lesdits aliments dans une composition 10 suivant l'invention.

D'autres particularités et détails l'invention ressortiront de la description détaillée suivante d'exemples de composition.

15

35

5

#### EXEMPLES DE SYNTHÈSE

#### Exemple 1

- 20 mélangé 6,58 g đе tétraméthylisopropanol diamine, avec. 5,63 dibromoéthane et 30,9 ml d'eau.
- On a porté le mélange à 60°C et on a agité 25 ledit mélange à cette température pendant 12 heures, 🦠 🕟

On a ensuite porté le mélange à 85° C et on y a ajouté 9,16 g de bromohexadecame.

On a agité la solution pendant 24 heures. 30

On a ensuite dilué la solution obtenue avec une quantité d'eau correspondant à 20 fois le poids de la solution et on a traité ladite solution au charbon actif.

La composition ainsi obtenue n'est pas une composition suivant l'invention puisque R<sub>3,x</sub> n'est pas un groupe hydrocarboné éventuellement substitué par un groupement hydrocarboné.

5

Cette composition présentait une faible solubilité dans l'eau.

Le composé d'ammonium avait un poids 10 moléculaire de 1425.

### Exemple 2

De façon similaire à l'exemple 1, on a préparé une composition suivant l'invention à partir de 5,86 g de N,N,N',N' tétraméthylpropane diamine, 5,63 g de 1,2-dibromoéthane et 9,16 g de 1-bromo hexadecane. Le composé d'ammonium avait un poids moléculaire de 1370.

20

La composition obtenue, après dilution, avait une coloration blanchâtre et contenait 7,25 % de matière sèche.

### 25 Exemple 3

En utilisant le mode opératoire décrit dans l'exemple 1, on a préparé une composition suivant l'invention à partir de 3,91 g de N,N, N', Nª 30 tétraméthylpropane diamine, 2,82 g de dibromoéthane, 34,5 ml d'eau et 9,16 g de 1 -Le composé d'ammonium quaternaire bromohexadecane. avait un poids moléculaire de 1059.

Après dilution de la composition et le traitement de celle-ci au charbon actif, la composition contenait 6,39 % de matière sèche.

### 5 Exemple 4

On a opéré comme dans l'exemple 3 si ce n'est qu'on a utilisé 4,39 g de N, N, N', N' tétraméthyle isopropanol diamine à la place des 3,91 g de N, N, N', N' tétraméthylpropane diamine.

La composition a été purifiée au charbon actif et à la concentration après dilution de la composition était de 6.34 %.

15

10

Le poids moléculaire du composé d'ammonium quaternaire était d'environ 1091.

### Exemple 5

20

On a agité 14,77 g de N,N,N',N' tétraméthylhexane diamine (0,086 mole) et 11,54 g de 1,3dibromopropane (0,057 mole) dans 60 ml d'eau pendant 3 heures à une température de 60°C.

25

On a porté ensuite le mélange à 90° C et on a ajouté à ce mélange 17,45 g (0,057 mole) de 1 - bromohexadecane. Ce nouveau mélange a été maintenu sous agitation pendant 24 heures.

30 Le rendement de la réaction était supérieur à 90 %.

Le poids moléculaire du composé d'ammonium quaternaire était de 1531.

WO 90/09405

5 PCT/BE90/00009

### Exemple 6

On a agité 17,92 g de N,N,N',N' tétraméthylhexane diamine (0,1 mole) et 18,37 g de 1,3 dibromopropane (0,09 mole) pendant 2 heures dans 60 ml d'eau à 60° C.

14

On a ensuite porté le mélange à une température de 90°C et on a ajouté 7,94 g de 1-10 bromohexadecane (0,026 mole). On a maintenu le mélange sous agitation pendant 24 heures.

La solution aqueuse a été purifiée par passage dans une colonne de charbon actif.

15

Le poids moléculaire du composé d'ammonium quaternaire était de 3402.

#### Exemple 7

20

On a préparé un polymère d'ammonium quaternaire comme dans l'exemple 6. Toutefois les 0,026 moles de 1-bromohexadecane ont été remplacées par 0,026 mole de 1-bromodecane.

25

La composition obtenue était moussante et légèrement jaune. Le rendement de la réaction était de 96 %.

30 Le polymère d'ammonium avait un poids moléculaire de 3234.

.4.

### Exemple 8

On a mélangé dans 73,35 g d'eau 77,54 g de N,N,N',N'-tétraméthylhexane diamine et 60,57 g de 1,3-dibromopropane. Ce mélange a été maintenu sous agitation à température ambiante. Une réaction exothermique a été observée.

Après 12 heures de réaction, on a ajouté 10 50 ml d'eau et on a porté le mélange à 60°C pendant 3 heures. On a obtenu ainsi une composition contenant environ 200 g de polymère hydrosoluble.

### Exemple 9

15

5

On a ajouté à 28,3 g de la solution du polymère de l'exemple 8, 6,64 g de bromodécane et 15,5 ml d'eau. On a porté la température du mélange à 90°C pendant 24 heures.

20

La composition obtenue contenait un polymère hydrosoluble ayant un poids moléculaire d'environ 1363.

#### Exemple 10

25

30

On a mélangé à 85°C 17,23 g de N,N,N',N'-tétraméthylhexane diamine, 61,07 g de 1-bromohexadécane et 70 ml d'eau. Ce mélange a été maintenu sous agitation pendant 24 heures. La composition obtenue qui contenait un composé d'ammonium quaternaire a été purifiée sur du charbon actif.

Le rendement de la réaction était supérieur à 90 %.

Le composé d'ammonium quaternaire obtenu dans cet exemple est un produit présentant une activité antibactérienne.

### 5 Exemple 11

On a préparé un polymère d'ammonium de la manière décrite dans l'exemple 6, mais on a remplacé le 1-bromohexadécane (0,026 mole) par du 1-bromododécane (0,026 mole).

Le produit final a été purifié sur charbon actif.

Le rendement global de la réaction était de 96 %.

Le poids moléculaire du polymère préparé était d'environ 3290.

20 /

30

10

### Exemple 12.

On a ajouté à 28,3 g de la solution aqueuse de polymère de l'exemple 8, 7,48 g de 1-bromododécane et 14,2 ml d'eau.

On a maintenu le mélange sous agitation et à une température de 90°C pendant 24 heures. Après purification par passage sur charbon actif et après dilution, on a obtenu une composition contenant 9,87 % de matière sèche. Le poids moléculaire du composé obtenu était de 1419.

172,3g\* de N,N,N',N'- tétraméthylhexane diamine et 201,9 g\* de 1,3-dibromopropane ont été mis en réaction pendant 182 heures à 25°C dans 550 ml d'un mélange\* contenant 80 % de diméthylformamide et 20 % d'eau. Après cette réaction, on a précipité le polymère à l'aide d'acétone anhydre. Le rendement de la réaction a été de 80 % et le polymère contenait 41,37 % de bromure.

(\* soit une solution 2 molaire pour chaque réactif).

Le poids moléculaire de ce polymère était de 8412.

15

#### Exemple 14

On a préparé un réactif intermédiaire en mélangeant en quantité stoechiométrique du tribomure de 20 phosphore et du 2,2' dithiodiéthanol dans un milieu éther. On a chauffé ce mélange à reflux (40°C) et sous agitation pendant 18 heures. Le mélange de réaction a été lavé deux fois et on a évaporé l'éther. On a récupéré ainsi 3,5 g de réactif intermédiaire.

25

On a ensuite ajouté à de l'eau 4,31 g de N,N,N',N' tétraméthylhexane diamine et 3,5 g du réactif, intermédiaire et on a porté ce mélange à 60° C (chauffage à reflux et sous agitation) pendant 24 heures et on a porté le mélange à 90°C pendant 24 heures (chauffage à reflux et sous agitation).

Le mélange ainsi obtenu était limpide, 35 incolore et visqueux.

WO 90/09405

10

Le composé d'ammonium obtenu avait un poids moléculaire de 1235, et répondait à la formule :

Exemples 15 à 29

On a préparé divers composés en mélangeant 15 les réactifs suivants :

$$_{20}$$
 $_{CH_{3}}^{CH_{3}}$ 
 $_{R_{2}}^{CH_{3}}$ 
 $_{R_{3}}^{CH_{3}}$ 
 $_{CH_{3}}^{CH_{3}}$ 

25 R<sub>1</sub>- X

On a porté ce mélange à une température comprise entre 30 et 100°C pendant 24 heures (à reflux). Ensuite on a ajouté audit mélange un réactif 30 R<sub>4</sub>-X et on a chauffé à reflux le mélange à une température comprise entre 50°C et 120°C pendant 24 heures.

Le tableau suivant donne les produits ou composés que l'on a préparés, ces produits ayant la formule :

### TABLEAU

	1	· .	X =			İ
	Exemple	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub> R		
5	1				moléc	culaire
	1					ļ
	1					
	1					
10	15	C <sub>16</sub> H <sub>33</sub>	с <sub>3</sub> н <sub>6</sub>	C <sub>22</sub> H <sub>45</sub>	сн <sub>3</sub>	1201
	16	C <sub>16</sub> H <sub>33</sub>	с <sub>3</sub> н <sub>6</sub>	-сн <sub>2</sub> -(о)	CH <sub>3</sub>	983
	17	C <sub>18</sub> H <sub>37</sub>	с <sub>3</sub> н <sub>6</sub>	C <sub>16</sub> H <sub>33</sub>	CH <sub>3</sub>	1174
	18	C <sub>18</sub> H <sub>37</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	<sup>C</sup> 18 <sup>H</sup> 37	CH3	1201
	19	C <sub>18</sub> H <sub>37</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>22</sub> H <sub>45</sub>	CH3	1258
15	20	C <sub>1.6</sub> H <sub>3.3</sub>	C6H12	C <sub>16</sub> H <sub>33</sub>	CH <sub>3</sub>	1202
	21	C <sub>16</sub> H <sub>33</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	C <sub>18</sub> H <sub>37</sub>	CH <sub>3</sub>	1230
	22	C <sub>16</sub> H <sub>33</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	C <sub>22</sub> H <sub>45</sub>	CH <sub>3</sub>	1286
	23	C <sub>16</sub> H <sub>33</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	-CH2-(0)	CH <sub>3</sub>	997
	24	C <sub>16</sub> H <sub>33</sub>	C6H12	-сн <sub>2</sub> -©	C <sub>16</sub> H <sub>33</sub>	1222
20	25	C <sub>18</sub> H <sub>37</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	C16H33	CH <sub>3</sub>	1257
	26	C <sub>18</sub> H <sub>37</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	C <sub>18</sub> H <sub>37</sub>	CH <sub>3</sub> .	1286
	127	C <sub>18</sub> H <sub>37</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	C <sub>22</sub> H <sub>45</sub>	CH <sub>3</sub>	1342
	128	C <sub>18</sub> H <sub>37</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	$-CH_2 - \langle 0 \rangle$	_	1053
	129	C <sub>22</sub> H <sub>45</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	C <sub>22</sub> H <sub>45</sub>	CH <sub>3</sub>	1454
25	1	-22-45	6 12	22 4J	3	
	l					

On a fait réagir en milieu aqueux 2,23 g de dicyanamide de sodium et 10,95 g de p-iodoaniline à 5 120° C pendant 24 heures. On a alors ajouté au mélange 2 ml d'HCl concentré et ensuite 8,62 g de tétraméthyl diamine hexane. Après avoir chauffé ce mélange à 50° C pendant 24 heures, on a ajouté 15, 27 g de bromohexadécane et on a porté le mélange à 90° C pendant 10 24 heures.

Après décantation, on a éliminé le surnageant aqueux et on a lavé à l'eau le produit décanté.

Ce produit répond ait à la formule suivante :

20

15

25

30

et avait un poids moléculaire de 1460

On a fait réagir sous atmosphère d'argon 2,23 g de dicyanamide de sodium et 6,04 g de bromohexane 5 à 140 °C pendant 10 heures.

Après avoir ajouté au mélange 4,3 g de piodoaniline, on a maintenu le mélange à 240° C pendant
15 heures. On a ensuite ajouté 2 ml d'HCl concentré, de
10 l'eau et 2,15 g de tétraméthyl 1,6 diamine hexane avant
de porter le mélange à 90° C pendant 10 heures.

On a ainsi récupéré par décantation un produit qui après lavage à l'eau répondait à la formule

25

15

30

(poids moléculaire : 1133).

On a fait réagir en milieu aqueux sous atmosphère d'azote 2,23 g de dicyanamide de sodium agec 5 8,6 g de p-iodoaniline à 140°C pendant 10 heures.

Après avoir ajouté 2 ml HCl concentré de l'eau et 2,15 g de tétraméthyl diamine hexane, on a maintenu la température du mélange à 70°C pendant 15 lo heures. Ensuite on a ajouté au mélange 6,74 g de bromohexadecane et on a porté la température du mélange à 90°C, tempérautre que l'on a maintenue pendant 10 heures.

On a récupéré du milieu un composé que l'on a lavé avec de l'eau.

Le composé répondait à la formule suivante (poids moléculaire 1553) :

20

30

On a fait réagir à 110°C pendant 24 heures du 1-bromo docosane avec un excès de diméthylamine dans 5 un milieu aqueux.

On a ensuite bouilli ce mélange dans un milieu basique et par extraction à l'éther et distillation on a récupéré un réactif intermédiaire.

10

On a fait réagir 2,23 g de cyanamide de sodium avec 8,6 g de p-iodioaniline à 140° C pendant 10 heures et sous atmosphère d'argon.

On a alors ajouté 2 ml d'HCl concentré, de l'eau et 6,74 g d'hexadécyl diméthylamine.

On a porté la température du mélange à 70° C pendant 15 heures et on a ajouté 8,84 g de 20 réactif intermédiaire.

Le mélange a alors été porté à 90°C pendant 10 heures.

On a récupéré ainsi un produit de formule :

35 (poids moléculaire 1034).

## EXEMPLE D'UTILISATION

Pour effectuer ces essais, on a utilisé la méthode bien connue de dilutions successives dans des tubes à essais et ensemencement sur un milieu de culture tryptone-glucose-extract agar et en utilisant un polyphosphate comme neutralisant.

Les essais de désinfection d'eau dont il est 10 question ci-dessous ont été effectués dans de l'eau de ville ayant une dureté d'environ 35° F, préalablement filtrée sur un filtre millipore de 0,22µ, après trois repiquages successifs de chacune des souches.

L'action inattendue résultant de l'utilisation d'au moins un composé d'ammonium de formule 1 de préférence en association avec des ions de cuivre et/ou d'argent est illustrée dans les exemples suivants dans lesquels la vitesse de destruction de divers micro-organismes tels que ceux infestant les eaux de piscines de natation.

Dans le cas où la composition suivant l'invention est utilisée pour la désinfection d'eau de piscines, on utilise à raison de 0,5 à 10 ppm (parties par million) de composé d'ammonium par rapport au poids du milieu aqueux à désinfecter et à raison de 0,5 à 5 ppm de cuivre et de 1 à 50 ppb (parties par milliard) d'argent.

5

### Exemple I

On a traité une eau contenant 490.000 germes/ml de Streptocoque faecalis ATCC 6569 par diverses compositions. Les résultats des traitements sont donnés dans le tableau I suivant :

TABLEAU I

Quantité et nature	temps de	% de
des ingrédients	contact	bactéries
ajoutés 	minutes '	restantes
- 0,5 ppm du composé	5	2,45
de l'exemple 10 +		
3 ppm du composé		
de l'exemple 6		
  - idem + 1 ppm Cu	5	0,84
+ 5 ppb Ag		
- 1 ppm Cu + 5 ppb Ag	.5	<u>+</u> 100
- 1,5 ppm du composé	5	0,39
de l'exemple 1 +		·
1,5 ppm du composé	·	ļ
de l'exemple 2		İ
- idem + 1 ppm Cu	5	0,0006
+ 5 ppb Ag		.

Cet exemple montre que l'utilisation d'un 35 composé d'ammonium quaternaire ayant un poids moléculaire

compris entre 1000 et 4500 en mélange avec un autre composé d'ammonium quaternaire ayant un poids moléculaire compris entre 1000 et 4500 avec du cuivre et de l'argent permet une destruction plus rapide du Streptocoque faecalis par rapport à celle obtenue en utilisant un composé d'ammonium quaternaire ayant un poids moléculaire compris entre 1000 et 4500 en mélange avec un autre composé d'ammonium quaternaire ayant un poids moléculaire inférieur à 1000, avec du cuivre et de l'argent.

10

5

### Exemple II

On a traité une eau contenant 620.000 germes/ml d'Escherichia coli ATCC 11229 par diverses compositions.

15 Le tableau II suivant reprend les résultats de ces traitements.

TABLEAU II

0	Quantité et nature des ingrédients	temps de contact	ं ade े
	ajoutés	minutes	restantes
5	- 0,5 ppm du composé	5	1,22
	de l'exemple 10 +		
	3 ppm du composé		- 1
	de l'exemple 2		
	1		· i i
)	- idem + 1 ppm Cu	5 .	0,1
	+ 5 ppb Ag	•	i
	1		
	- 1 ppm Cu + 5 ppb Ag	5	100
			. Sa

35

### Exemple III

5

On a traité une eau contenant 920.000 germes/ml de Staphylocoque aureus ATCC 6538 par diverses compositions. Les résultats de ces traitements sont donnés dans le tableau III suivant :

### TABLEAU III

Quantité et nature	temps de	% đe
des ingrédients	contact	bactéries
ajoutés	minutes	restantes
+ 1 ppm Cu	5	100
+ 5 ppb Ag	30	100
0,5 ppm du composé	5	13,58
de l'exemple 10 +		
3 ppm du composé		
de l'exemple 6	30	2,00
idem + 1 ppm Cu + 5 ppb Ag	5	1,2
	30	0,0005
1,5 ppm polymère exemple 5+	5 ·	6,80
1,5 ppm polymère exemple 6		
- idem + 1 ppm Cu	5	0,58
+ 5 ppb Ag		
1,5 ppm polymère exemple 7	5	16,3
<b> +</b>	15	1,45
1,5 ppm polymère exemple 9	30	0,125

Suite du TABLEAU III

	10	<del></del>	<del></del>	
	Quantité et nature	temps de		ቶ de
	des ingrédients	contact		bactéries
5	ajoutés	minutes	•	restantes
	idem + 1 ppm Cu + 5 ppb Ag	5		0,23
	1 .	15		0,000
	1	30		0,000
10			•	:
	1,5 ppm polymère exemple 11	5		11,95
	1,5 ppm polymère exemple 12	15	•	0,002
,	1	30	· ·	0,000
15 <sup>.</sup>				
	idem + 1 ppm Cu + 5 ppb Ag	. 5		0,006
•	1	. 15	·	0,000
		30		0,000
20				

### Exemple IV

On a traité une eau contenant 310.000 germes/ml de Streptococus faecalis ATCC 6569 avec des polymères des exemples 1 à 4.

TABLEAU IV ·

	Quantité et nature	temps de	% de
	des ingrédients	contact	bactéries
	ajoutés	minutes	restantes
5		`	
	1		
	3 ppm polymère exemple 2	5	16
	+ 1 ppm Cu	15	0,023
	1	30	0,0013
10	1	•	İ.
	3 ppm polymère exemple 1	5	90
•	1	15	72
	+ 1 ppm Cu	30	32
	1	•	İ
15	3 ppm polymère exemple 3	5	2,5
		15	0,012
	+ 1 ppm Cu	30	0,0006
	1.		
	3 ppm polymère exemple 4	5	61
20	1	15	32
	+ 1 ppm Cu	. 30	5
_	+ 1 ppm Cu	30	5 <u> </u> 

# 25 Exemple V

On a isolé une souche bactérienne dans une piscine médicale et on a déterminé que cette souche était un Acinobacter calcoaceticus lwoffi. La concentration initiale en germes était de 135.000 germes/ml.

TABLEAU V

Quantité et nature  des ingrédients  ajoutés	temps de contact minutes	<pre># de bactéries restantes</pre>
  3 ppm polymère  exemple 3 + 1 ppm Cu	120 <del></del>	0,000
  3 ppm polymère   exemple 4 + 1 ppm Cu	120	0,23

## 15 Exemple VI

On a traité une eau contenant 210.000 germes/ml de Acetobacter hansenii déterminé par le Laboratoire J. SIMON - Bierges - Belgique.

20

Ces germes ont été isolées dans une piscine couverte. Les résultats du traitement de cette eau sont donnés dans le tableau VI suivant :

TABLEAU VI

Quantité et nature	Lemps de	% de
des ingrédients	contact	bactéries
ajoutés		restantes
5		
3 ppm polymère exemple 3	2 heures	17
+ 1 ppm Cu	1 jour	1,04
	6 jours	0,000
10		·
3 ppm polymère exemple 4	2 heures	69
+ 1 ppm Cu	1 jour	23
·	6 jours	4,5
*		
15   3 ppm polymère exemple 2	2 heures	19
+ 1 ppm Cu	1 jour	. 0,38
İ	2 jours	0,000
		• .
3 ppm polymère exemple 1	2 heures	137
20  + 1 ppm Cu	1 jour	231
1	2 jours	461
•		İ
3 ppm polymère exemple 1:	3 2 heures	105
+ 1 ppm Cu	1 jour	98 .
25	2 jours	117

De plus, on a remarqué que le traitement 30 desdits germes par les polymères des exemples 1 et 13 provoquait le dégagement d'odeurs nauséabondes.

### Exemple VI

On a traité une eau contenant des germes de Pseudomonas Stujeri provenant d'une piscine avec 3 ppm d'un composé de formule :

et 1 ppm d'ion Cu.

15

Les résultats de ces essais sont donnés dans le tableau suivant :

n   	poids   moléculaire	<pre>% de bactéries restantes après 120 minutes</pre>
	-! <u></u>	
4	2280	0,00004
5	2654	0,00004
12	5300	0,001
19	7900	1,2

### Exemple VIII

De manière similaire à l'exemple VIII, une eau de piscine contenant des germes d'Acetobacter

Hansenii a été traitée par 3 ppm d'un composé de formule

15 et 1 ppm de Cu.

Les résultats de ces essais sont donnés dans le tableau suivant :

20

5	composé	n	% des germes après 2 heure	
			hansenii	lwoffi
	н	8		50
	] ]	12	0,004	0,003
	K	16	0,022	0,0009

## Exemple IX

Après stérélisation de filtres en papier Whatman (qualité 4), on a traité ceux-ci au moyen de diverses solutions. Le tableau suivant donne les traitements subis par les différents papiers-filtre.

		· ·
10	   Filtre	Traitement
15	A	Aucun
	   B 	le filtre a été plongé pendant 10 minutes dans une solution à 1 %
20		du composé K de l'exemple IX et a ensuite été rincé 3 fois avec 100 ml d'eau
25	C     	le filtre a été plongé pendant 10° minutes dans une solution à 1 % du composé K de l'exemple IX et à 0,01 % Ag <sup>†</sup> et rincé trois fois avec 100 ml d'eau distillée.
		( برهبي

WO 90/09405 PCT/BE90/00009

On a préparé une suspension de Staphylococcus Aureus (ATCC 6538) contenant environ 2 10<sup>4</sup> germes/ml.

- On a placé 1 ml de cette suspension sur un milieu tryptone-glucose-extrait agar. Après avoir déposé sur ledit milieu le papier on a placé ledit milieu dans une chambre d'incubation (37° C).
- On a ainsi remarqué que les bactéries croissent dans le milieu ainsi que sur le filtre A, tandis que la croissance des bactéries est empechée sur les filtres B et C.
- Ainsi les produits et compositions suivant l'invention adhérent au papier et ne diffusent pas dans le milieu. Un papier traité par une composition suivant l'invention peut dès lors être considéré comme une barrière efficace au passage de bactéries.
- Plus de 72 heures après le traitement, le papier filtre traité possédait toujours des propriétés antibactériennes.

### Exemple X

25

30

On a traité une eau de piscine contenant 540 000 germes/ml d'Acinetobacter calcoaceticus lwoffi avec 2 ppm d'un composé choisi parmi les composés des exemples 30 à 33 et 1 ppm de Cu et une eau de piscine contenant 440 000 germes/ml de Pseudomonas stuzeri avec 2 ppm d'un composé choisi parmi les composés des exemples 30 à 33 en combinaison avec 10 ppb d'argent.

Ces essais ont montré que l'Acinetobacter calcoaceticus et le Pseudomonas stutzeri étaient détruits très rapidement. Ainsi, au plus tard 4 heures après le début du traitement, moins de 0,00001 % du nombre de germes présents au début du traitement restait dans le milieu.

Des essais sur des souches de champignons que l'on retouve aux abords des piscines telles que Trichophyton rubrum ou Chrysosporium Keratinophilium ont montré l'action fongicide en 24 heures du composé de l'exemple 30 dissous dans l'eau à une concentration moindre que 50 ppm en présence de 30 ppm de Cu et 100 ppb de Ag.

15

20

10

L'invention a donc aussi pour objet une composition fongicide à usage externe par exemple pour le traitement de champignons se développant sur le corps humain ou sur le corps d'un animal, cette composition contenant au moins un composé suivant l'invention et, de préférence, un agent favorisant la pénétration dudit composé. Un tel agent est par exemple de l'éthanol ou un autre alcool.

Dans le cas où la composition ou le procédé suivant l'invention sont appliqués à la désinfection d'eau, on utilise, de préférence au moins un polymère d'ammonium quaternaire de formule 1 tel que défini plus haut, à raison de 0,5 à 1000 parties par million (ppm) du milieu aqueux à désinfecter. Quant aux ions des métaux, tels que le cuivre et l'argent, qui peuvent être produits au sein de ce milieu aqueux par électrolyse ou par addition à celui-ci de sels hydrosolubles de ces métaux, tels que sulfate, chlorure, nitrate, etc, ils sont utilisés, de préférence, à des concentrations de 0,5 à 5 ppm pour les ions de cuivre et de 1 à 50 ppb (parties par milliard), plus particulièrement de 1 à 10 ppb pour les ions d'argent.

15

5

10

Lorsqu'on doit désinfecter des surfaces, la composition suivant l'invention est projetée ou pulvérisée sur lesdites surfaces.

20 Il va de soi que pour désinfecter des surfaces, il est également possible de tremper les surfaces à désinfecter dans un bain.

La composition suivant l'invention est 25 également utile pour la conservation d'aliments ou de boissons puisqu'elle permet une destruction rapide des germes au moyen de très faible quantité et qu'elle reste efficace pendant une longue période de temps.

On a préparé une composition similaire à celle de l'exemple 5, si ce n'est que l'on a utilisé une eau minérale vendue en bouteilles de 1,5 litre pour la préparation d'une solution contenant ladite composition et pour la dilution de ladite solution.

Cette solution diluée additionnée de cuivre et d'argent a ensuite été ajoutée dans des bouteilles d'eau vendues dans le commerce de sorte que l'eau contenait moins de 1 ppm de polymère, de préférence environ 0,5 ppm de polymère, environ 0,4 ppm de cuivre et 5 ppb d'argent.

Les résultats de l'utilisation de cette composition pour la conservation de boissons sont donnés dans le tableau VII suivant :

### TABLEAU VII

ıre ·		x		nor	mbre dė	
		heure	s .	gez	mes re	s-
			•	tar	nts.	
				(ts	pe pse	udo-
				mc	nas) a	pres
				x	heures	· · ·
<del></del>						
					•	· **
				٠.	•	
ère exe	mple 5	5	0		3000	
е			2	:	0	 
t			2000	*,. ` <b>`</b>	- 0	•
			0		3000	
			2		5000	•
			2000		6000	•
			200	0	0	0 6000

WO 90/09405 PCT/BE90/00009

40

La composition suivant l'invention peut, vu la faible quantité nécessaire pour obtenir la destruction rapide des germes, être utilisée dans la conservation de boissons, d'aliments, etc.

5

10

20

25

La composition suivant l'invention peut ainsi être ajoutée pendant l'étape de cuisson de confitures, peut être injectée dans des aliments. On peut également imprégner ou imbiber des aliments d'une composition suivant l'invention en trempant lesdits aliments dans un bain contenant ladite composition ou en pulvérisant sur lesdits aliments ladite composition.

De façon avantageuse, la composition suivant l'invention peut être utilisée pour le dégraissage et la stérilisation de la laine.

Les composés suivant l'invention peuvent être utilisés dans des savons, dentifrices, shampooings, pansements médicaux, pour la conservation d'aiguilles de seringues, de verres de contact, pour la stérilisation d'enzymes extraits de bactéries sans risque de dénaturation, pour la protection du bois, pour la conservation d'hydrocarbures, pétrole, papiers, cotons, pour la destruction de bactéries sulfato-réductrices, pour des traitements agricoles, antifongiques, etc.

#### REVENDICATIONS

1. Composé d'ammonium quaternaire répondant à la formule suivante :

5

$$R_{0} = \begin{bmatrix} R_{1,0} & R_{1,x} \\ R_{0} & N^{+} & R_{3,x} & N^{+} \\ Y_{0} & R_{2,0} & Y_{x} & R_{2,x} \end{bmatrix} R_{E}$$

10

(1)

dans laquelle :

n est un nombre entier, ce nombre étant supérieur ou égal à 1 lorsque le composé ne contient pas de groupe(s) biguanide(s);

x est un nombre compris entre 1 et n :

20

R<sub>O</sub> et R<sub>6</sub> qui peuvent être identiques ou différents désignent un radical hydrocarboné éventuellement insaturé et éventuellement substitué, ce radical contenant de 1 à 22 atomes de carbone et pouvant contenir un ou plusieurs groupes biguanides;

25

30

R<sub>1,y</sub>, R<sub>2,y</sub> pour y compris entre 0 et n désignent un groupe hydrocarboné éventuellement ramifié, insaturé et/ou substitué par un ou plusieurs halogènes ou par un groupement hydrocarboné, R<sub>1,y</sub> et R<sub>2,y</sub> pouvant contenir jusqu'à 22 atomes de carbone ainsi qu'un ou plusieurs groupes biguanides, R<sub>1,y</sub> et/ou R<sub>2,y</sub> pouvant être reliés.

respectivement à  $R_{1,y+1}$  et/ou  $R_{1,y-1}$  et à  $R_{2,y+1}$  et/ou  $R_{2,y-1}$ ; au moins un radical  $R_0$ ,  $R_6$ ,  $R_{1,y}$  ou

- R<sub>2,y</sub> désigne un radical contenant de 10 à 22 atomes de carbone lorsque le composé ne contient pas de groupes biguanides ;
- R<sub>3,x</sub>, pour x compris entre 1 et n, désigne un groupe hydrocarboné éventuellement insaturé et/ou ramifié pouvant contenir jusqu'à 10 atomes de carbone ainsi qu'un ou plusieurs groupes biguanides, ou un groupe de formule :
- (CH<sub>2</sub>)<sub>s</sub> S (CH<sub>2</sub>)<sub>t</sub> - (CH<sub>2</sub>)<sub>s</sub> S S (CH<sub>2</sub>)<sub>t</sub> - (CH<sub>2</sub>)<sub>s</sub> S 0 (CH<sub>2</sub>)<sub>t</sub> ou encore un groupe de formule <math>-(CH<sub>2</sub>)<sub>s</sub> O (CH<sub>2</sub>)<sub>t</sub>, lorsque le composé contient au moins un groupe biguanide
- où s et t sont des nombres entiers,

  ces groupes étant éventuellement substitués par des
  groupements hydrocarbonés,
- $R_{3,x}$  pouvant être identique ou différent de  $R_{3,x+1}$  et

 $Y_{0}$  et  $Y_{x}$  désignent un anion, de préférence, un atome d'halogène, le poids moléculaire de ce composé étant compris entre 1000 et 4500.

2. Composé suivant la revendication 1, caractérisé en ce qu'au moins un radical  $R_0$ ,  $R_6$ ,  $R_1$ , y ou  $R_2$ , y contient de 10 à 22 atomes de carbone.

- 3. Composé suivant la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce qu'au moins un radical  $R_0$ ,  $R_6$ ,  $R_1$ , y ou  $R_2$ , y contient de 12 à 16 atomes de carbone.
- 5 4. Composé suivant l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que pour au moins un y compris entre 0 et n-1, R<sub>1,y</sub> et R<sub>1,y+1</sub> ou/et R<sub>2,y</sub> et R<sub>2,y+1</sub> sont reliés entre eux et forment un groupe identique à R<sub>3,y+1</sub>.
  - 5. Composé suivant la revendication 4, caractérisé en ce que  $R_{1,y}$  et  $R_{1,y+1}$  et/ou  $R_{2,y}$  et  $R_{2,y+1}$  forment un groupe  $(CH_2)_2$  -.
- 15 6. Composé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que  $R_{3,x}$  est un groupe de formule  $-CH_2$   $CH_2$   $CH_2$  lorsque x est un nombre pair tandis que  $R_{3,x}$  est un groupe de formule  $-(CH_2)_6$  lorsque x est un nombre impair, ou inversément.
  - 7. Composé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que s et t sont des nombres entiers compris entre 1 et 3.
- 25 8. Composé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que pour au moins un x compris entre 1 et n, R<sub>3 x</sub> désigne un groupe
- -(CH<sub>2</sub>)<sub>w</sub> avec w compris entre 1 et 10;

substituants -CH<sub>2</sub>- pouvant être en position ortho, méta ou para ; ou

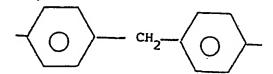
5.

10

dans laquelle D désigne un atome d'hydrogène ou un radical  $C_{1}$  \_ 4 alkyl,

c et d sont des nombres entiers inférieurs à 5 dont l'un peut avoir une valeur égale à 0, tandis que la somme c + d est au moins égale à 1 et au maximum égale à 8,

le radical pouvant contenir au maximum deux doubles 20 liaisons ; ou



- 9. Composition destinée à la désinfection de liquides et/ou surfaces ou à la conservation d'aliments ou boissons, caractérisée en ce qu'elle contient au moins un composé suivant l'une quelconque des 30 revendications précédentes.
- 10. Composition suivant la revendication 9, caractérisée en ce qu'elle contient au moins un ion d'un métal choisi parmi le fer, le cuivre, l'argent ou un 35 mélange de tels ions.

11. Composition suivant l'une quelconque des revendications 9 et 10, caractérisée en ce qu'elle contient également un deuxième composé d'ammonium quaternaire de formule générale

5

10

$$\begin{array}{c|c}
R_{1,0} & R_{1,x} \\
R_{0} & N^{+} & R_{3,x} & N^{+} \\
Y_{0} & R_{2,0} & Y_{x} & R_{2,x}
\end{array}$$

15

(2)

20

25

dans laquelle :

n est un nombre entier supérieur ou égal à 1 ;

x est un nombre compris entre 1 et n :

R<sub>o</sub> et R<sub>6</sub> qui peuvent être identiques ou différents désignent un radical hydrocarboné éventuellement insaturé et éventuellement substitué, ce radical contenant de 1 à 22 atomes de carbone, et

R<sub>1,y</sub>, R<sub>2,y</sub> pour y compris entre 0 et n désignent un groupe hydrocarboné éventuellement ramifié, insaturé et/ou substitué par un ou plusieurs halogènes ou par un groupement hydrocarboné, R<sub>1</sub>

et  $R_{2,y}$  pouvant contenir jusqu'à 22 atomes de carbone,  $R_{1,y}$  et/ou  $R_{2,y}$  pouvant être reliés respectivement à  $R_{1,y+1}$  et/ou  $R_{1,y-1}$  et à  $R_{2,y+1}$  et/ou  $R_{2,y-1}$ ;

5

 $Y_{o}$  et  $Y_{x}$  désignent un anion, de préférence un atome d'halogène, et

R<sub>3,x</sub> désigne un groupe hydrocarboné éventuellement 10 insaturé et/ou ramifié pouvant contenir jusqu'à 10 atomes de carbone, ou

un groupe de formule :

15 - 
$$(CH_2)_s$$
 - 0 -  $(CH_2)_t$  -  $(CH_2)_s$  -  $S$  -  $(CH_2)_t$  -  $(CH_2)_s$  -  $S$  -  $S$  -  $(CH_2)_t$  -  $(CH_2)_s$  -  $S$  -  $S$  -  $(CH_2)_t$  -  $(CH_2)_s$  -  $S$  -  $(CH_2)_t$  -

25

20

où s et t sont des nombres entiers, ces groupes étant éventuellement substitués, le poids moléculaire de ce composé étant inférieur à 5000, et, de préférence, compris entre 1000 et 4500.

- 12. Composition suivant la revendication 1, caractérisée en ce qu'au moins un radical désigné par R<sub>O</sub>, R<sub>6</sub>, R<sub>1,y</sub> ou R<sub>2,y</sub> du deuxième composé d'ammonium quaternaire désigne un radical contenant de 10 à 22 30 atomes de carbone.
- 13. Composition suivant l'une quelconque des revendications 11 et 12, caractérisée en ce que R<sub>o</sub> et R<sub>6</sub> du deuxième composé d'ammonium désignent un radical 35 contenant de 12 à 16 atomes de carbone.

- 14. Composition suivant la revendication 13, caractérisée en ce que  ${\rm R}_{_{\rm O}}$  et  ${\rm R}_{_{\rm 6}}$  contiennent un même nombre d'atomes de carbone.
- $^{5}$   $\,$  15. Composition suivant la revendication 14, caractérisée en ce que R  $_{0}$  et R  $_{6}$  contiennent 16 atomes de carbone.
- 16. Composition suivant l'une quelconque des revendications 11 à 15, caractérisée en ce que, pour au moins un y compris entre 0 et n-1, R<sub>1,y</sub> et R<sub>1,y</sub> + 1 ou/et R<sub>2,y</sub> et R<sub>2,y+1</sub> du deuxième composé d'ammonium sont reliés entre eux et forment un groupe identique à R<sub>3,y+1</sub>.
  - 17. Composition suivant la revendication 16, caractérisée en ce que  $R_{1,y}$  et  $R_{1,y+1}$  et/cu  $R_{2,y}$  et  $R_{2,y+1}$  forment un groupe de formule -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-.
- 18. Composition suivant l'une quelconque des revendications 11 à 15, caractérisée en ce que R<sub>3,x</sub> du deuxième composé d'ammonium est une groupe de formule CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>- lorsque x est un nombre pair tandis que R<sub>3,x</sub> est un groupe de formule -(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>- lorsque x est un nombre impair, ou inversément.
- 19. Composition suivant la revendigation 11 ou 12, caractérisée en ce que s et t sont des nombres, entiers 30 compris entre 1 et 3.
  - 20. Composition suivant la revendication 11, ou 12, caractérisée en ce que pour au moins un x compris entre 1 et n,  $R_{3,x}$  désigne un groupe

-  $(CH_2)_w$  - avec w compris entre 1 et 10 ;

ou

5 -  $CH_2$  -  $CH_2$  , un des

substituants -CH<sub>2</sub>- pouvant être en position ortho, méta ou para ; ou

- (CH<sub>2</sub>)<sub>c</sub> - CH - (CH<sub>2</sub>)<sub>d</sub> -

dans laquelle D désigne un atome d'hydrogène ou un radical  $C_{1-4}$  alkyl,

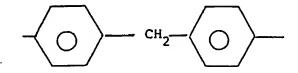
c et d sont des nombres entiers inférieurs à 5 dont l'un peut avoir une valeur égale à 0, tandis que la somme c + d est au moins égale à 1 et au maximum égale à 8,

le radical pouvant contenir au maximum deux doubles liaisons; ou

30

35

25



- 21. Composition suivant la revendication, 5, caractérisée en ce que R<sub>1,v</sub> et R<sub>2,v</sub> du deuxième composé d'ammonium pour un v compris entre 0 et n désignent, un radical alkyl inférieur, de préférence -CH<sub>3</sub>, ou un radical -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OH.
- 22. Composition suivant l'une quelconque des revendications 11 à 20, caractérisée en ce que le rapport en poids du premier composé de formule 1 ayant un poids moléculaire compris entre 1000 et 4500 et du composé de formule 2 ayant un poids moléculaire inférieur à 5000 est compris entre 0,1 et 10, de préférence entre 0,5 et 6.
- 23. Composition suivant la revendication 22, caractérisée en ce que les composés de formule 1 et 2 ont un poids moléculaire compris entre 1000 et 4500, le rapport en poids de ces composés étant d'environ 1.
- 24. Procédé de désinfection de liquides, caractérisé en ce qu'on ajoute à ces liquides au moins une composition suivant l'une quelconque des revendications 9 à 23.
- 25. Procédé de désinfection de surfaces infectées, caractérisé en ce qu'on met ces surfaces en contact avec au moins une composition désinfectante suivant l'une quelconque des revendications 9 à 23.
- 26. Procédé de conservation de boissons dans lequel on ajoute auxdites boissons une composition suivant l'une quelconque des revendications 9 à 23.

WO 90/09405 PCT/BE90/00009

50

27. Procédé de conservation d'aliments, dans lequel on injecte dans lesdits aliments une composition suivant l'une quelconque des revendications 9 à 23.

ţ

- 5 28. Procédé de conservation d'aliments, dans lequel on trempe lesdits aliments dans une composition suivant l'une quelconque des revendications 9 à 23.
- 29. Support traité par une composition suivant 10 l'une quelconque des revendications 9 à 23.

15

30. Composition fongicide et/ou bactéricide, caractérisée en ce qu'elle contient au moins un composé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 8.

## INTERNATI NAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/BE 90/00009

I. CLAS!	SIFICATIO	N OF SUBJECT MATTER (if several class	ification symbols apply, indicate all) * 1	
According		lonal Patent Classification (IPC) or to both Na		
, , , ,	<b>~</b> 15	CO8G 73/02,CO7C 211/63,27 AO1N 33/12, A23L 3/34, CO	9/12,323/25,	
Int.			2F 1/50	
II. FIELD	S SEARCE		ntation Searched 7	
Classificati	on Sustam	Minimum Docume		
Classificati	on System		Classification Symbols	
	_			
Int.	:c1 <sup>5</sup>	COBG, CO7C, A01N, A23	L. CO2F	٠
	•	Documentation Searched other to the Extent that such Document	then Minimum Documentation sere included in the Fields Searched *	i.
			···	113 1
	•			. ,
III DOC!	IMEUTE 4	ONSIDERED TO BE RELEVANT!		
Category *		ion of Document, 11 with indication, where app	propriate, of the relevant passages 12	Relevant to Claim No. 13
	, <del>, , , , , , , , , , , , , , , , , , </del>	with the state of		
Α	וייר	, A, 87/02221 (FABRICOM A	TR CONDITIONING)	
W	"	23 April 1987	IN COURTLIANTING)	
		25 April 1507		*· .·
A	us	, A, 4217914 (JACQUET et	al.) 19 August 1980	
	1	,,; o (e	iii, to the gard to the	,
				1
			•	
	j			
			• •	. *
			•	٠٠,
		•		
			• •	
		•		4.4
				√,
				4-1-7
	ļ			19.1
		·		
				<u>                                     </u>
		of cited documents: 10	"T" later document published after the or priority date and not in conflict.	e international filing date
"A" doc	ument defin sidered to	ning the general state of the art which is not be of particular relevance	cited to understand the principle invention	or theory udderlying the
	lier docume ng date	nt but published on or after the international	"X" document of particular relevance	e; the claimed invention
"L" doc	ument which	th may throw doubts on priority claim(s) or	cannot be considered novel or involve an inventive step	cannot be considered to
whi cita	ich is cited ition or othe	to establish the publication date of another ir special reason (as specified)	"Y" document of particular relevant cannot be considered to involve	e; the claimed invention in inventive step when the
	ument refer er means	ring to an oral disclosure, use, exhibition or	document is combined with one ments, such combination being o	or more other such docu-
"P" doc	ument publ	ished prior to the international filing date but	in the art.	
		priority date claimed	"4" document member of the same g	erein sermà
	IFICATIO		Posts of Marines of the Laboration of the	each Baned
		empletion of the International Search	Date of Mailing of this international Se	
13 0	une 19	90 (13.06.90)	04 July 1990 (04.07.9	90)
Internation	nal Searchin	g Authority	Signature of Authorized Officer	
		ATENT OFFICE		1 ds
LUKU	IL LANGE	MILMI VIIIUL		

# ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.

BE 9000009 SA 35238

This arms lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international scarch report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 26/06/90

The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
WO-A- 8702221	23-04-87	LU-A- 86123 EP-A- 0250459 JP-T- 63501793 US-A- 4923619	02-06-87 07-01-88 21-07-88 08-05-90	
US-A- 4217914	19-08-80	LU-A- 70096 LU-A- 71849 BE-A- 829081 CA-A- 1134865 CA-A- 1059436 CH-A- 611156 CH-A- 629177 DE-A- 2521899 DE-A,B,C 2521960 FR-A,B 2270846 FR-A,B 2270846 FR-A,B 2270851 FR-A,B 2428437 FR-A,B 2458281 GB-A- 1508215 GB-A- 1513672 NL-A- 7505670 NL-A- 7505672 US-A- 4422853	13-04-76 05-01-77 14-11-75 02-11-82 31-07-79 31-05-79 15-04-82 04-12-75 08-04-76 12-12-75 12-12-75 11-01-80 27-03-81 02-01-81 19-04-78 07-06-78 18-11-75 18-11-75 27-12-83	

## RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

I. CLASE	EMENT DE L'INVENTION (si plusieurs symboles d	Demande internationale N° PCT/	BE 90/00009
Selon la c	issanication internationale des brevets (CIB) ou à la foir	Reion is classification and applicables, les indiqu	uer tous) 7
CIB 5	C 08 G /3/02, C 07 C 211/	63. 279/12. 323/25	
	A 01 N 33/12, A 23 L 3/34	l, C 02 F 1/50	
IL DOMA	INES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORT	ré	
Surthme	Documentation Documentation	minimale consultée *	
	- Classification	Symboles de classification	4 A A A
CIB	C 08 G, C 07 C, A 0	1 N, A 23 L, C 02 F	
	Documentation consultée autre que le où de tels documents font partie des de	documentation minimale dans ls mesure omaines sur lesquels la recherche a porté	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·
			¥
III. DOCU	MENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS 10		·
Catágorie •	Identification des documents cités, 17 av	rec indication, si nécessaire,	Nº des revendications
	des passages perti	nents 12	Visées 13
<b>A</b> .	WO, A, 87/02221 (FABRICO) 23 avril 1987	M AIR CONDITIONING)	
A	US, A, 4217914 (JACQUET 19 août 1980	et al.)	
	·	·	
•	·	• .	2
j	· · · · · · /	•	
		•	
		•	
.			
1			
		**	
«A» docu cons «E» docu tions «L» docu prior «O» docu une «P» docu poste V. CERTIFI Date à laquel chevés 13 ju	es spéciales de documents cités: " ment définissant l'état général de la technique, non idéré comme particulièrement pertinent ment antérieur, mais publié à la date de dépôt interna- l ou après cette date ment pouvant jeter un doute sur une revendication de ité ou cité pour déterminer la date de publication d'une citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) ment se référant à une divuigation orale, à un usage, à exposition ou tous autres moyens ment publié evant la date de dépôt international, mais rifeurement à la date de priorité revendiquée  CATION le la recherche internationale a été effectivement LIN 1990 en chargée de la recherche internationale	at a document ultérieur publié postéri international ou à la date de pri à l'état de la technique pertinent, le principe ou la théorie constitué principe ou la théorie constitué document particulièrement partiquée ne peut être considérée co impliquant une activité inventive diquée ne peut être binaidérée activité inventive lorsque le document principulaieurs autres documents de naison étant évidents pour une pusieurs autres documents de la mé document qui fait partie de la mé Date d'expédition du présent rapport de la 10, 10, 10, 10, 10, 10, 10, 10, 10, 10,	orité et n'apparjenant pas mais cità pour comprendre isnt la base de l'invention nent: Pinvention revendimme nouvelle ou comme linent; l'invention revenda comme impliquant une ment est associé à un ou neme nitura, catte combinersonne du métier.  me famille de bravots
OFF	ICE EUROPEEN DES BREVETS	1.16	TR 7EL A ATT

Formulaire PCT/ISA/210 (deuxième feuille) (Janvier 1985)

# ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE RELATIF A LA DEMANDE INTERNATIONALE NO.

BE 9000009 SA 35238

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche internationale visé ci-dessus.

Lesdis membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 26/06/90 Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication	
WO-A- 8702221	23-04-87	LU-A- 86123 EP-A- 0250459 JP-T- 63501793 US-A- 4923619	02-06-87 07-01-88 21-07-88 08-05-90	
US-A- 4217914	19-08-80	LU-A- 70096 LU-A- 71849 BE-A- 829081 CA-A- 1134865 CA-A- 1059436 CH-A- 611156 CH-A- 629177 DE-A- 2521899 DE-A,B,C 2521960 FR-A,B 2270846 FR-A,B 2270851 FR-A,B 2428437 FR-A,B 2465478 FR-A,B 2458281 GB-A- 1508215 GB-A- 1513672 NL-A- 7505670 NL-A- 7505672 US-A- 4422853	13-04-76 05-01-77 14-11-75 02-11-82 31-07-79 31-05-79 15-04-82 04-12-75 08-04-76 12-12-75 11-01-80 27-03-81 02-01-81 19-04-78 07-06-78 18-11-75 18-11-75 27-12-83	

```
ANSWER 5 OF 7 HCAPLUS COPYRIGHT 1999 ACS
    1991:44198 HCAPLUS
AN
    114:44198
     Ionene polymers as disinfecting agents
DN
ŢŢ
     Legros, Alain
     Fabricom Air Conditioning S. A., Belg.
TN
PΑ
     PCT Int. Appl., 56 pp.
     CODEN: PIXXD2
     Patent
DT
     French
LA
                                           APPLICATION NO.
FAN.CNT 1
                                                           DATE
                      KIND DATE
     PATENT NO.
                                           -----
                           _____
                      _---
                                                            19900215
                                         1990WO-BE00009
                            19900823
         W: AT, AU, BB, BG, BR, CA, CH, DE, DK, ES, FI, GB, HU, JP, KP, KR,
     WO---9009405
             LK, LU, MC, MG, MW, NL, NO, RO, SD, SE, SU, US
          RW: AT, BE, EF, BJ, CF, CG, CH, CM, DE, DK, ES, FR, GA, GB, IT, LU,
             ML, MR, NL, SE, SN, TD, TG
                                                            19890215
                                           1969BE-0000149
                      A5
                           19910625
      BE---1002830
                                                            19900215
                                            1990CA-2027545
                            19900816
                        AA
      CA---2027548
                                                             19900215
                                            1990AU-0052636
                            19900905
                       A1
                                                             19900215
      AU---9052636
                                            1990EP-0904197
                            19910206
                        A1
      EF----411111
                            19941102
          R: AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, IT, LI, LU, NL, SE
                        31
      EP---411111
                                                             19900215
                                            1990JP-0504505
                             19910905
                        T2
      JP--03504019
                                                             19900215
                                            1990ES-0904197
                             19950301
                        т3
                                                             19901012
      ES---2066196
                                            1990NO-0004433
                             19901213
                        Α
      NO---9004433
                       19890215
  PRAI 1989BE-0000149
       Ionene polymers having (substituted) (O- or S-contg.) hydrocarbon side
       chains are useful as bactericides resisting degran. by heat or oxidn, and
  AB
       presenting no odor problems. Aq. polymn. of 6.58 g HOCH(CH2NMe2)2 with
       5.63 g BrCH2CH2Br, and reaction of the product with 9.16 g C16H33Br gave a
       compn. with mo. wt. 1425. Treating H2O contg. 490,000 bacteria/mL
       (Streptococcus fecalis) with 1.5 ppm with this compn. and 1.5 ppm compn.
       from 5.86 g Me2N(CH2)3NMe2, 5.63 g BrCH2CH2Br, and 9.16 g Cl6H33Br for 5
       min left 0.39% surviving bacteria; vs. -100% when treated with 1 ppm
       28728-55-4DP, 1,3-Dibromopropane-N,N,N',N'-tetramethyl-1,6-hexanediamine
       copolymer, SRU, reaction products with ionene polymers
           (bactericides, manuf. of)
```

:

<del>\_</del> ·. .

·<del>---</del>: =